LAT

latviešu valodas variants

CHEMISTRY OLYMPIAD OF THE BALTIC STATES

N

PRACTICAL EXAMINATION

29th of April, 2006

Rīga

Skolēna vārds, uzvārds: [ ] Valsts: [ ]

Norādījumi

- Visu laiku, kamēr esiet laboratorijā, jābūt aizsargbrillēm vai optiskajām brillēm, ja tādas nepieciešamas. Pipeti uzpildiet tikai ar baloniņu. Ēšana laboratorijā ir stingri aizliegta.
- Dalībniekiem jāievēro drošības noteikumi, jābūt savstarpēji pieklājīgiem un jātur kārtībā piederumi un darba vieta. Nekautrējieties jautāt laboratorijas asistentam par drošības noteikumiem.
- Darbu var uzsākt tikai pēc sākuma signāla saņemšanas. Praktisko darbu veikšanai un rezultātu ierakstīšanai atbilžu lapās atvēlētas **5** stundas. 15 minūtes pirms darba beigām jūs tiksiet brīdināti. Darbs jābeidz tūlīt pēc "STOP" komandas. Aizkavēšanās par 5 minūtēm, novedīs pie darba anulēšanas un dos 0 punktus par šo darbu.
- Ierakstiet savu uzvārdu un kodu (kas redzams darba vietā) atbilžu lapās norādītajās vietās.
- Visi rezultāti jāieraksta atbilžu lapu rāmīšos. Citur rakstītie rezultāti netiks vērtēti. Ja jums nepieciešams papīrs aprēķiniem, vai jauna atbilžu lapa, prasiet to laboratorijas asistentam.
- Kad esat beiguši darbu, visas lapas ielieciet iedotajā aploksnē. Vērtēs tikai aploksnē esošās lapas.
- Neaizejiet no darba telpas pirms neesat saņēmuši atļauju.
- Jālieto tikai izsniegtie darba piederumi.
- Zīmīgo ciparu skaitam skaitliskajās atbildēs jāatbilst likumiem par eksperimenta kļūdu un novērtēšanu. Neprasme veikt aprēķinus pareizi dos soda punktus, pat ja jūsu darba tehnika būs nevainojama.

Izlietoto un izlijušo ķīmisko vielu un saplēsto trauku savākšana

- Organisko vielu filtrāti, mazgāšanas šķīdumi un jebkuri citi atlikumi ir jāielej vai jāizber atkritumu traukā vai pudelē.
- Atkritumiem un ķīmisko vielu atlikumiem lietojiet atbilstošos konteinerus.
- Saplīsušie stikla trauki un lauskas jāizmet atkritumu spainī. Par saplēstiem stikla traukiem vai parauga otrreizēju prasīšanu jūs nopelnāt 2 soda punktus

Skolēna vārds, uzvārds: Valsts:

1. darbs **ORGANISKĀ ĶĪMIJA**

HANČA DIHIDROPIRIDĪNU SINTĒZE

15 punkti

Nepieciešamie trauki un piederumi:

Tehniskie svari	1
50 mL apaļkolba	1
elektriskā plītiņa	1
atteces dzesinātājs	1
vārķermeņi	2-3
Bunzena kolba	1
Bihnera piltuve	1
Petri trauciņš	1
Skalpelis	1
50 mL mērcilindrs	1
10 mL mērpipete	1
Laboratorijas statīvs	1

Brīvajā laukumā pa labi shematiski attēlot sintēzes iekārtu.

Sintēzes iekārtas shēma.

Reaģenti:

Etanols

Safety information:

R11	Highly flammable
S7	Keep container tightly closed
S16	Keep away from sources of ignition - No smoking

Etilacetoacetāts

Safety information:

R36/37/38	Irritating to eyes, respiratory system and skin
S26	In case of contact eith eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advise
S37/39	Wear suitable gloves and eye/face protection

Amonija acetāts

Safety information:

S24/25	Avoid contact with skin and eyes

Urotropīns

Safety information:

R11	Highly flammable
R42/43	May cause sensitisation by inhalation and skin contact
S16	Keep away from sources of ignition - No smoking
S22	Do not breathe dust
S24	Avoid contact with skin
S37	Wear suitable gloves

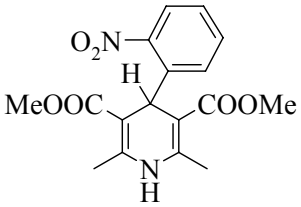
Darba uzdevums:

No dotajām izejvielām sintezēt 2,6-dimetil-1,4-dihidropiridīn-3,5-dikarbonskābes dietilesteri.

Skolēna vārds, uzvārds: [ ] Valsts: [ ]

Ievads:

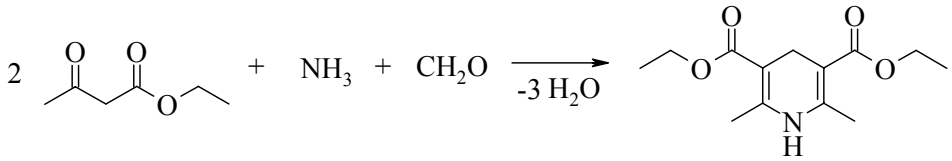
1,3-Dikarbonilsavienojumu reakciju ar aldehīdiem un amonjaku, kuras rezultātā veidojas 1,4-dihidropiridīni, aprakstīja Hančs jau vairāk kā pirms 100 gadiem. Šo metodi plaši lieto simetriski aizvietotu 1,4-dihidropiridīnu sintēzei. Metode pēdējā laikā ir guvusi īpašu popularitāti, jo dažiem šādā veidā iegūtiem savienojumiem ir vērtīgas īpašības. Piemēram, ārstnieciskais preparāts nifedipīns (Adalats®, ražotājs Bayer-AG) ir kalcija antagonists *in vivo,* un tiek lietots kā antihipertenzīvais līdzeklis.



nifedipīns

Mūsdienās ir pazīstamas dažādas klasiskās Hanča sintēzes modifikācijas. Piemēram, kā amonjaka avotu izmanto amonija acetātu, formaldehīda vietā izmanto urotropīnu. Amonjaka vietā, izmantojot pirmējos amīnus, var iegūt N-aizvietotus 1,4-dihidropiridīnus. Ir arī attīstītas Hanča sintēzei līdzīgas metodes, kas ļauj iegūt nesimetriskus dihidropiridīnus.

Jums tiek piedāvāts sintezēt 2,6-dimetil-1,4-dihidropiridīn-3,5-dikarbonskābes dietilesteri. Sintēzes gaitu attēlo sekojoša shēma:



Darba gaita:

50 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju 22 mL etanola izšķīdina 2,0 gramus amonija acetāta un 0,80 gramus urotropīna, pievieno 7,8 mL pārdestilēta acetetiķestera un šķīdumu vienu stundu laiku pa laikam apmaisot, karsē virstoša ūdens vannā. (šajā laikā var sākt otru darbu – noteikt ūdeņraža peroksīda koncentrāciju).

Šķīdumu atdzesē un filtrē ar Bihnera piltuvi (pirms tam izgriež atbilstoša lieluma filtrpapīru). Nogulsnes uz filtra skalo ar 2 mL etanola, 4 mL ūdens un atkal ar 2 mL etanola. Pārkristalizē no etanola. Žāvē gaisā, pārsegtas ar filtrpapīru. Iegūst dzeltenu kristālisku vielu.

Jautājumi:

Uzrakstīt produkta struktūru, kas veidosies, ja aprakstītajā metodē formaldehīda vietā izmantos feniletiķskābes aldehīdu!

Skolēna vārds, uzvārds: Valsts:

Sintezētus 1,4-dihidropiridīnus oksidējot var viegli pārvērst attiecīgajos piridīnos. Klasiskajās metodēs kā oksidētājus lieto slāpekļskābi vai slāpekļpaskābi. Tomēr ir ērtākas metodes, kurās izmanto, piemēram, vara(II) nitrātu vai mangāna dioksīdu uz nesēja vai cērija(IV)-ammonija nitrātu $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Uzrakstīt vienādojumu 2,6-dimetil-1,4-dihidropiridīn-3,5-dikarbonskābes dietilestera reakcijai ar cērija(IV)-ammonija nitrātu.

Skolēna vārds, uzvārds: _____ Valsts: _____

2. darbs **FIZIKĀLĀ ĶĪMIJA**

ŪDEŅRAŽA PEROKSĪDA KONCENTRĀCIJAS NOTEIKŠANA UN SADALĪŠANĀS REAKCIJAS KINĒTIKA

25 punkti

Nepieciešamie trauki un piederumi:

laboratorijas statīvs	3
statīvu skavas	4
30 mL birete	1
piltuve	1
10 mL Mora pipete	2/3
100 mL mērkolba ar H_2O_2 šķīdumu	1
250 mL Erlenmejera kolbas	3
50 mL koniskā kolba	1
50 mL birete	1
dalāmā piltuve	1
magnētiskais maisītājs	1
hronometrs	1
gumijas caurules	2
5 mL mērpipete	1
15 mL Mora pipete	1

Iekārta ūdeņraža peroksīda sadalīšanās reakcijas kinētikas pētījumiem

Reaģenti un drošības informācija:

ūdeņraža peroksīds, H_2O_2; aptuveni 3 % šķīdums

Safety information:

R22	Harmful if swallowed
R37/38	Irritating to respiratory system and skin
R41	Risks of serious damage to eyes
S26	In case of contact eith eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advise
S28A	After contact with skin, wash immediately with plenty of water
S36/37/38	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
S45	In case of accident of if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible)

kālija permanganāts, $KMnO_4$; 0,020 M šķīdums

Safety information:

R22	Harmful if swallowed
R50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
R8	Contact with combustible material may cause fire
S60	This material and its container must be disposed of as hazardous waste
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions / Safety data sheets

Skolēna vārds, uzvārds: [ ] Valsts: [ ]

sērskābe, H_2SO_4; 1 mol/L + Mn^{2+} joni

Safety information:

R35	Causes severe burns
R48/20/22	Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed
R51/53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
S30	Never add water to this product
S45	In case of accident of if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible)
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheet

kālija jodīds, KI; 0,25 M šķīdums

Safety information:

S26	Avoid contact with skin and eyes

Darba uzdevums:

Permanganatometriski noteikt ūdeņraža peroksīda šķīduma molāro koncentrāciju. Noteikt ūdeņraža peroksīda sadalīšanās reakcijas pakāpi un aktivācijas enerģiju.

Ievads:

Ūdeņraža peroksīds ir interesants ar to, ka tam piemīt gan oksidējošas, gan reducējošas īpašības. Medicīnas praksē ūdeņraža peroksīdu lieto ārīgi kā antiseptiķi. Antiseptiskās iedarbības pamatā ir ūdeņraža peroksīda spēja izdalīt skābekli katalāzes (fermenta) klātbūtnē asinīs. Katalāze sadala ūdeņraža peroksīdu, rezultātā strauji izdalās skābeklis un veidojas putas.

Medicīnas praksē lietojamo ūdeņraža peroksīdu parasti gatavo 10 reizes atšķaidot rūpnieciski iegūto ūdeņraža peroksīda šķīdumu, kurā ūdeņraža peroksīda masas daļa ir 27,0-31,0 %. Analīzes pamatā ir oksidēšanās – reducēšanās reakcija, kas norit titrēšanas laikā. Metode ir precīza un ar labām sekmēm lietojama gan ļoti atšķaidītu, gan koncentrētu analīzes šķīdumu titrēšanai.

Ūdeņraža peroksīda sadalīšanās reakcijas kinētiku ir iespējams pētīt, mērot izdalītā skābekļa tilpumu atkarībā no laika. Vispirms gan ir jānosaka reakcijas pakāpe. Šajā nolūkā pēc tālāk dotā apraksta pagatavo divus maisījumus, kuros sākotnējā ūdeņraža peroksīda koncentrācija atšķiras divas reizes. Pēta kā mainās reakcijas ātrums. Abos gadījumos nosaka reakcijas ātruma konstanti (apzīmē konstantes attiecīgi ar k_1 un k_2).

Pēc tam eksperimentu ar koncentrētāko ūdeņraža peroksīda šķīdumu atkārto, veicot ledus vannā (obligāti jāizmēra temperatūra). Nosaka reakcijas ātruma konstanti (apzīmē to ar k_3) un pēc Arrēniusa vienādojuma $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ aprēķina reakcijas aktivācijas enerģiju.

Skolēna vārds, uzvārds: [ ] Valsts: [ ]

1. daļa – **Ūdeņraža peroksīda molārās koncentrācijas noteikšana**

Pabeigt šādas ķīmiskās reakcijas vienādojumu un izlikt koeficientus:

__ $KMnO_4$ + __ H_2O_2 + __ H_2SO_4 → _____

Analīzes veikšanai ņem 10 mL peroksīda šķīduma un 100 mL mērkolbā atšķaida līdz atzīmei, samaisa. Katru reizi titrēšanai ņem 10 mL atšķaidītā šķīduma un pievieno ~ 10 mL 1 M sērskābes šķīduma, kas satur nelielu daudzumu (~0,3 %) mangāna(II) sulfāta un titrē ar 0,020 M $KMnO_4$ šķīdumu līdz viegli rozā krāsojumam, kas neizzūd ~ 1 min. laikā. Titrēšanas rezultātus apkopo 1. tabulā.

Kāpēc šajā titrēšanā nelieto indikatoru?

Kāda ir Mn^{2+} jonu nozīme minētās reakcijas norisē? Kādēļ, ja Mn^{2+} jonus nepievieno titrēšanā patērē tikai ~0,5 mL kālija permanganāta?

1. tabula

Ūdeņraža peroksīda titrēšanas rezultāti ar kālija permanganāta šķīdumu

Nr.p.k.	Biretes nolasījumi ($KMnO_4$)		
	$V_{sākuma}$, mL	V_{beigu}, mL	V, mL
1.			
2.			
3.			
..			
..			
..			

Kālija permanganāta šķīduma tilpums aprēķinos V = _____ mL

Skolēna vārds, uzvārds: Valsts:

Ūdeņraža peroksīda šķīduma molārās koncentrācijas aprēķināšana:

2. daļa – **Ūdeņraža peroksīda sadalīšanās reakcijas kinētika**

Ūdeņraža peroksīda katalītisko sadalīšanos ir iespējams pētīt mērot izdalītā skābekļa tilpumu un sadalījušā ūdeņraža peroksīda daudzumu aprēķinot no reakcijas vienādojuma. Skābekļa daudzumu aprēķina pēc ideālas gāzes stāvokļa vienādojuma ($R = 8{,}314$ J / (mol · K)).

Uzrakstīt ūdeņraža peroksīda sadalīšanās reakcijas vienādojumu!

Attēlot ūdeņraža peroksīda molekulas Luisa struktūru, noteikt elementu oksidēšanās pakāpes un skābekļa atomu hibridizāciju, aptuveni novērtēt leņķus starp saitēm!

Skolēna vārds, uzvārds: [ ] Valsts: [ ]

Darba gaita:

1. Atver dalāmās piltuves krānu un uzpilda to ar ūdeni (nav nepieciešams lietot destilētu ūdeni), kura temperatūra ir vienāda ar telpas temperatūru. Iestāda ūdens līmeni robežās no 0 līdz 2 mL.
2. Šādu pat ūdeni aptuveni līdz pusei ielej kristalizatorā, kas novietots virs magnētiskā maisītāja. Izmēra ūdens temperatūru kristalizatorā.
3. 50 mL koniskajā kolbā ar Mora pipeti pārnes:

   10 mL 0,25 M kālija jodīda šķīduma

   15 mL destilēta ūdens

   Ievieto kolbu ūdens vannā. Ieregulē vienmērīgu maisīšanas ātrumu (to nevajadzētu mainīt visā eksperimentu sērijas gaitā.
4. Pieraksta biretes sākuma rādījumu (nolasījumus pietiek izdarīt ar vienu ciparu aiz komata).
5. Izmantojot 5 mL pipeti pārnes koniskajā kolbā 5 mL dotā ~3 % ūdeņraža peroksīda šķīduma un tūliņ noslēdz kolbu ar gumijas aizbāzni, kam cauri iet gāzu novadcaurulīte, kas novada izdalījušos skābekli biretē. Ieslēdz hronometru.
6. Lai biretē saglabātos atmosfēras spiediens (nolasa no laboratorijā esošā barometra), dalāmo piltuvi pārvieto uz leju tā, lai ūdens līmenis dalāmajā piltuvē būtu vienāds ar ūdens līmeni biretē (ieteicams to darīt ar kreiso roku, ja jūs rakstāt ar kreiso roku, tad ieteicams iekārtu nedaudz pārbūvēt, tā lai piltuvi varētu regulēt ar labo roku).
7. Kad uzkrāti pirmie 5 mL (aptuveni) gāzes, tad sāk ik pēc 1 mL skābekļa izdalīšanās nolasīt laiku, kas pagājis kopš eksperimenta sākuma, ko ieraksta melnraksta lapā un pēc tam 2. tabulā. Aprakstīto procesu turpina līdz uzkrāti 30 mL skābekļa.
8. Tad noņem koniskās kolbas aizbāzni, aptur magnētisko maisītāju, izmazgā konisko kolbu un atkārto eksperimentu, ņemot citu daudzumu ūdeņraža peroksīda.
9. 50 mL koniskajā kolbā ar Mora pipeti pārnes:

   10 mL 0,25 M kālija jodīda šķīduma

   10 mL destilēta ūdens
10. Izmantojot 10 mL pipeti pārnes koniskajā kolbā 10 mL 3 % tā paša ūdeņraža peroksīda šķīduma un rīkojas tāpat kā iepriekš. Eksperimentu beidz, kad savākti 30 mL gāzes.

Skolēna vārds, uzvārds: Valsts:

2. tabula

Laiks kāds nepieciešams, lai izdalītos norādītais tilpums skābekļa

1. eksperiments			2. eksperiments			3. eksperiments		
t, ^{o}C			t, ^{o}C			t, ^{o}C		
p, kPa			p, kPa			p, kPa		
$V(O_2)$, mL	Laiks		$V(O_2)$, mL	Laiks		$V(O_2)$, mL	Laiks	
	min.	s		min	s		min	s

Skolēna vārds, uzvārds: Valsts:

11. Kristalizatorā ar ūdeni ieber vairākus gabaliņus ledus, tad kristalizatorā ievieto 50 mL konisko kolbu, kurā ir magnētiskais maisītājs un ir ielieti:

    10 mL 0,25 M kālija jodīda šķīduma

    10 mL destilēta ūdens

    Tad ļauj 5 minūtes temperatūrai nostabilizēties, aptur magnētisko maisītāju un izmēra temperatūru koniskajā kolbā.

12. Izmantojot 10 mL pipeti pārnes koniskajā kolbā 10 mL 3 % tā paša ūdeņraža peroksīda šķīduma un rīkojas tāpat kā iepriekš. Pēc eksperimenta beigām nosaka temperatūru koniskajā kolbā.

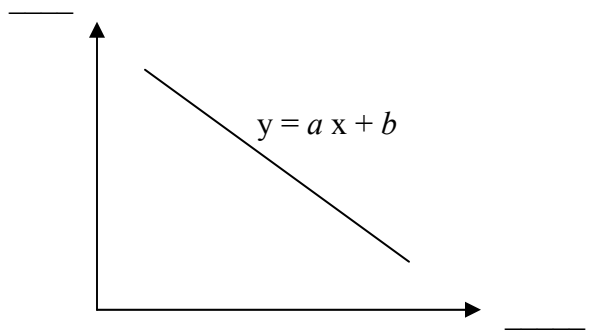
13. Izmēra spiedienu un temperatūru telpā. Visus iegūtos mērījumu rezultātus apkopo 2. tabulā. Nosaka reakcijas pakāpi.

14. 2. tabulu kopā ar koordinātām, kādās jāzīmē grafiks un aprēķinu formulu kāda jālieto iesniedz telpā dežurējošajam novērotājam. Novērotājs atzīmē iesniegšanas laiku. Pēc aptuveni stundas jūs saņemat trīs grafikus, kuros jūsu norādītajās koordinātēs ir uzzīmēta līnija, kas aprakstīta ar taisnes vienādojumu un taisnes vienādojums ir formā $y = a\,x + b$.

15. No saņemtajiem grafikiem, nosaka reakcijas ātruma konstantes (k_1, k_2 un k_3; mērījumus līdz izdalās pirmie 5 mL skābekļa aprēķiniem neizmanto, bet arī tie ir jānorāda 2. tabulā) un aprēķina reakcijas aktivācijas enerģiju.

Reakcijas pakāpes noteikšana:

Koordinātu sistēma, kādā jāzīmē grafiki, lai noteiktu reakcijas ātruma konstanti un pamatojums, kā no koeficientiem a un b var noteikt reakcijas ātruma konstanti k_i:



Skolēna vārds, uzvārds: Valsts:

Aprēķinu formulas uz asīm atliekamo lielumu aprēķināšanai (precīzi jānorāda ar apzīmējumu paskaidrojumiem, kurš lielums apzīmēts ar katru no burtiem, kā arī visi spriedumi šo formulu iegūšanai):

Aprēķina piemērs (iegūtajās formulās ievieto skaitliskos datus un norāda mērvienības):

Skolēna vārds, uzvārds: _____ Valsts: _____

Noteiktās reakciju ātruma konstantes:

k_1 = _____

k_2 = _____

k_3 = _____

Reakcijas aktivācijas enerģijas aprēķināšana:

LAT

latvian version

TEORĒTISKIE UZDEVUMI

2006.gada 30.aprīlis

Rīga

1. UZDEVUMS

Elementu A brīvā veidā iegūst no tā ķīmiskā savienojuma B, kurš piemaisījuma veidā atrodas Čīles salpetrī, vielu B apstrādājot ar nātrija hidrogensulfīta šķīdumu. Vienkāršo vielu A ekstrahē no ūdens šķīduma ar ksilolu, iegūst violetas krāsas ekstraktu. Vienkāršā viela A veido tumši zilas krāsas savienojumu ar cieti.

1) Kas ir Čīles salpetris? Kāpēc šo vielu tā sauc?

2) Kas varētu būt vielas A un B? Uzrakstiet minētās reakcijas vienādojumu!

3) Kas ir ekstrakcija un kādi fizikāli ķīmiskie procesi ir šīs metodes pamatā?

Vienkāršo vielu A izmanto arī medicīnā.

4) Vai varat nosaukt farmaceitiskus preparātus, kuru sastāvā ir vienkāršā viela A? Kādam nolūkam tos parasti izmanto?

Pēc Černobiļas atomelektrostacijas katastrofas cilvēkiem, kas bija atradušies piesārņotajā zonā, bija palielinātā devā jālieto kāds elementu A saturošs medikaments.

5) Paskaidrojiet, kāda loma radioaktīvā piesārņojuma iedarbībā uz cilvēku bija kādam no elementa A izotopiem. Kādēļ cilvēkiem bija jālieto elementu A saturošais medikaments?

Elementu A visai plaši izmanto elektrotehnikā, vairumā automašīnu ir kādas elektrotehniskas detaļas, kurās ietilpst neliels daudzums šī elementa.

6) Kas tās par detaļām, un kāda ir elementa A loma tajās? Kāda nozīme ir elementa A klātbūtnei salīdzinājumā ar līdzīgām detaļām, kurās nav elementa A? Aprakstiet ķīmiskās reakcijas, kas notiek detaļas darbības laikā?

Vienkāršai vielai A reaģējot ar **mitru** sarkano fosforu, izdalās bezkrāsaina gāze C ar asu smaku, kura ļoti labi šķīst ūdenī.

7) Kāpēc fosforam jābūt mitram? Uzrakstiet gāzes C iegūšanas ķīmiskās reakcijas! Kas ir gāze C un kā sauc tās šķīdumu ūdenī?

Viela C ir stipra skābe, kura ūdens šķīdumā pilnīgi protolizējas (disociē jonos). Ūdens šķīdumu skābumu raksturo rādītājs pH:

$pH = - \lg [H^+]$,

kur $[H^+]$ – ūdeņraža (hidroksonija) jonu koncentrācija šķīdumā.

8) Aprēķiniet vielas C ūdens šķīduma pH vērtību, ja zināms, ka 1 litrā šķīduma izšķīdināti 12,79 grami vielas C!

1,00 mililitru iepriekšējā šķīduma iepilināja cisternā, kurā atradās 10,0 m^3 tīra destilēta ūdens.

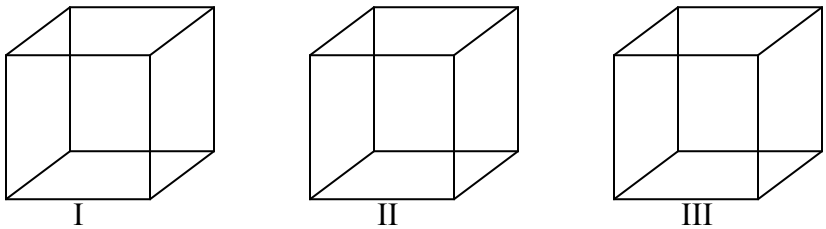
9) Aprēķiniet, kāda būs iegūtā šķīduma pH vērtība! Novērtējiet iegūtā rezultāta pareizību un ***šaubu gadījumā*** *mēģiniet aprēķina metodi pilnveidot, ņemot vērā iespējamos blakus faktorus, kas var ietekmēt pH vērtību šai šķīdumā!*

PROBLEM 2 Eastern fairytale

Lai nosargātu neaizskartus savus zelta krājumus, Šahs pavēlēja pārkausēt visu zeltu lodītēs, kuru diametrs bija 1 cm. To uzzinājis, Pirmais vezīrs nolēma daļu bagātības piesavināties. Viņš uzdāvināja Šaham metāla kasti
(75 cm x 75 cm x 75 cm), un Šaham bija tikai jāpiepilda šī kaste ar 578813 zelta lodītēm vienīgajā iespējamajā veidā (I pakojums). Kasti pakratot, Šahs pārbaudīja, vai tās negrab, tātad vai kāds nav kādu lodīti izņēmis. Pirmais vezīrs slepeni pārkārtoja lodītes citādi (II pakojums), tā, ka tās atkal piepildīja visu kasti un negrabēja, kaut gan vezīrs daļu lodīšu piesavinājās. Pēc kāda laika Pirmajam vezīram sāka likties, ka guvums ir pārāk mazs, un viņš atkal slepeni pārkārtoja zelta lodītes (III pakojums), nozogot lauvas tiesu zelta, bet šahs tik kratīja kasti un neko nenojauta.

a) Aprēķiniet 578813 zelta lodīšu pakojuma blīvumu kastē. Pie kāda tipa pieder I pakojums?

b) Nosakiet lodīšu izvietojumu pakojumos **I–III**.

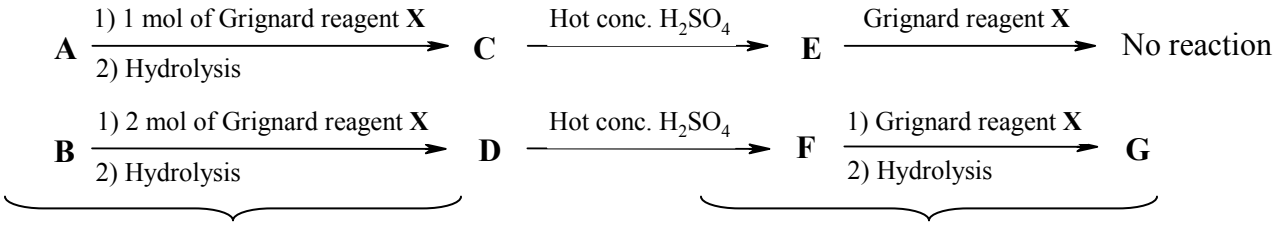


I II III

c) Aprēķiniet, cik lodītes Pirmais vezīrs nozaga pirmajā un cik otrajā reizē.

PROBLEM 3 Griniard synthesis

Consider the following schemes:



The ^{1}H-NMR spectra of compounds **A-D** consist of just one singlet (after addition of a drop of D_2O), the ^{13}C-NMR spectra consist of just two lines

The ^{1}H-NMR spectra compounds **E-G** consist of two singlets (after addition of a drop of D_2O).

Complete combustion of compounds **A-G** yields only carbon dioxide and water.

a) Determine compounds that fit this scheme and write all reaction equations.
b) Arrange compounds **A-D**, and **X** in order of decreasing chemical shift of their only signal in the ^{1}H-NMR spectrum. If you think that the chemical shifts of some compounds are very similar, use sign ≈.
c) If the restriction of using 1 mol or 2 mol of the Grignard reagent in the first step of the reaction sequences is removed, one more starting compound fits the first scheme and another starting compound fits the second scheme. Using these compounds leads to the same reaction products **C** and **D**, respectively. What could be these compounds?

PROBLEM 4 Halogens and interhalogens

The halogens combine with each other to form interhalogen compounds of four stoichiometries: XY, XY_3, XY_5 and HY_7 where X is heavier halogen. In 1813-1814 J.L. Guy Lussac and H. Davy independently synthesized the first interhalogen compound ICl.

1.1. From rotational spectrum of gaseous substance so called rotational constant can be determined. This constant can be expressed in hertz Hz (notation B) or in wave numbers (notation $\overline{B}$). Rotational energy of molecule: $E_J = h \cdot B \cdot J(J+1)$. Rotational constant $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$. Here I is moment of inertia $I = \mu R^2$, μ is reduced mass. For diatomic molecules $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$. R is the distance between two bonded atoms. Experimentally determined rotational constant of $^{127}I^{37}Cl$ is $3.28 \cdot 10^9$ Hz. Calculate bond length (in pm) in $^{127}I^{37}Cl$ molecule.

Volatile molecular liquid ClF_3 is one of the most reactive chemical compounds known. It spontaneously ignites asbestos, wood and other building materials. This substance was used in incendiary bomb attacks in World War II. ClF_3 reacts explosively with water and with most organic substances. Big amounts of this substance is used in nuclear fuel processing to produce UF_6(g):

$$U(s) + 3ClF_3(g) \Leftrightarrow UF_6(g) + 3ClF(g)$$

1.2. Write the Lewis structure for ClF_3.

1.3. Sketch drawing that shows ClF_3 molecular structure. Approximately predict bond angles and show them in your drawing.

1.4. In a closed evacuated container with excess of solid uranium some amount of ClF_3 was injected. Initial concentration of this gaseous substance in container was 0.0453 mol/L. When equilibrium in container at 87 °C was established, total pressure in the container was 1.69 atm. Calculate partial pressure of each gaseous substance in equilibrium.

Another interhalogen ClF reacts with AsF_5:

$$AsF_5 + 2ClF \rightarrow [Cl_2F]^+[AsF_6]^-$$

1.5. Suggest the best Lewis structure for cation $[Cl_2F]^+$

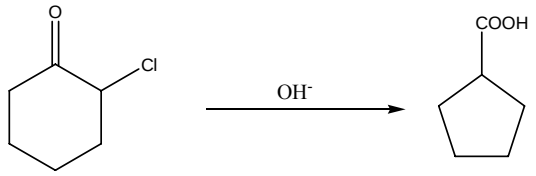
1.6. Determine the role of AsF_5 in this reaction. Write your choice in your answer paper.
AsF_5 in this reaction is:
A. Lewis base B. Lewis acid

1.7. Four interhalogen compounds between iodine and fluorine are known. Which of these molecules is/are nonpolar?
A. IF B. IF_3 C. IF_5 D. IF_7

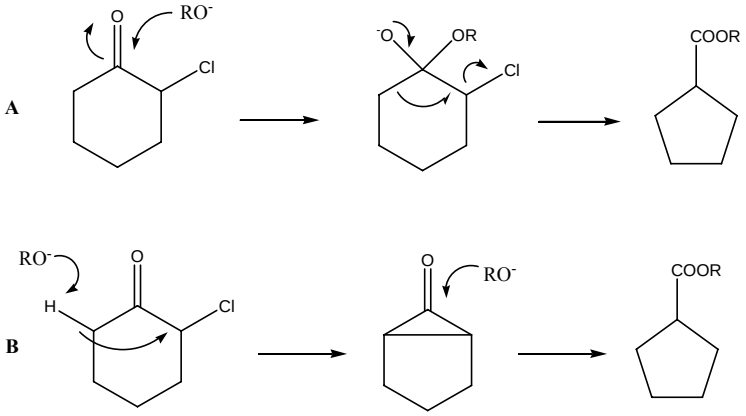
$h = 6.62608 \cdot 10^{-34}$ J·s
1 u = $1.66054 \cdot 10^{-27}$ kg

PROBLEM 5

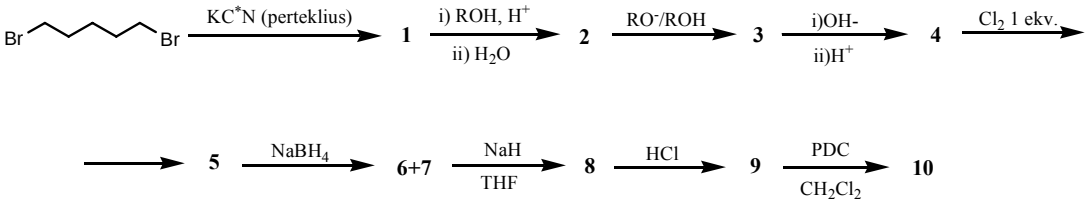
Molecular rearrangements are very important in organic chemistry not only as a versatile synthetic method, but also being mechanisticly very interesting. In the course of such a reaction, functional groups usually undergo changes and atoms connectivity order is necessarily altered. One of the most famous reactions of this kind is a Favorskii rearrangement, discovered more than hundred years ago. Typical example of this reaction is shown below:



Favorskii rearrangement could also work with other nucleophiles such as alkoxide or cyanide ions. Two alternative mechanisms A and B have been proposed for this reaction:



In order to establish the real mechanism, a substrate with radioactive carbon ^{14}C label was synthesized according to scheme:



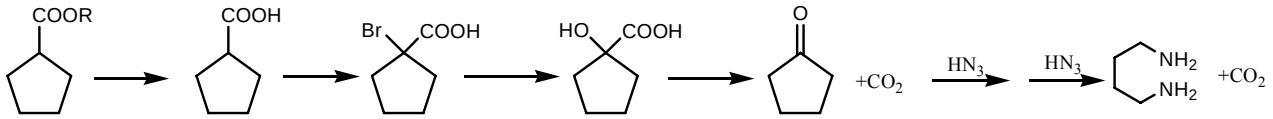
1. Draw the structures of all compounds **1-10** and also label radioactive carbon atoms (for this purpose use the symbol *).

2. After reduction of **5**, two isomeric compounds **6** and **7** were obtained. Only one of them, compound **7**, reacts further to give a compound **8**. Show stereochemical formula of **6** and **7** and write the reaction mechanism with NaH.

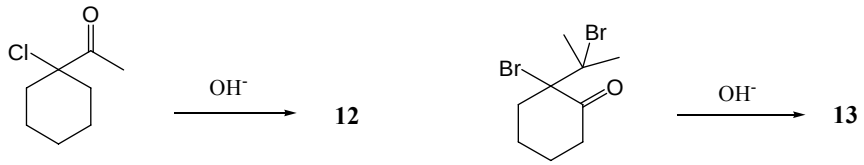
The reaction of **10** with NaOMe affords Favorskii rearrangement product **11**.

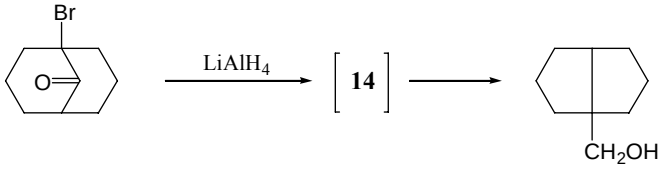
3. Show the place of radioactive label and its relative intensity (radioactivity) in compound **11** according to mechanisms **A** and **B** .

The product **11** was further degraded as shown bellow:



4. It was shown, that total radioactivity of all degradation‘s gaseous products is 25% less than that of starting ester. Which mechanism explains this fact?
5. There are number of reactions that proceed via Favorskii type mechanism. Draw the structure of compounds **12-14** and the reasonable mechanisms of its formation. The compound **13** has strong vibrational band at 1670 cm^{-1}.





6. What are the possible by-products when a-haloketones react under Favorskii reaction conditions?

	$\Delta_f H°$, kJ/mol	$\Delta_f S°$, J/(mol· K)
$CO_{2(g)}$	−393,5	213,8
$H_2CO_{3(šķīd)}$	−699,0	190,0
$H_2O_{(š)}$	−285,8	70,1

Njasa ezers ir mazaktīvs vulkānisks ezers. Tas ir bēdīgi pazīstams kā ezers – slepkava pēc 1896. gada katastrofas, kad CO_2 gāzes izplūdumā no ezera dziļumiem gāja bojā 1746 cilvēki. Saskaņā ar vienu no hipotēzēm, auksts tropiskais lietus atdzesēja ezera "virsslāni" (50 metri), kurš nogrima 130 metrus dziļāk, aizvietojot "dziļuma ūdeņus", un izjauca esošo līdzsvaru. Tā rezultātā ezers "eksplodēja" kā šampanieša pudele.

Pieņemiet, ka ezers atgādina cilindru, kura dibena laukums ir 1,20 km^2, un augstums (dziļums) ir 210 metri. Ir zināms, ka ezera dibens sastāv no dzelzs (II) karbonāta $FeCO_3$ un CO_2 veidojas $FeCO_3$ šķīšanas rezultātā. Zināms arī, ka "virsslāņa" ūdens (līdz 50 metru dziļumam) nesajaucas ar dziļākiem slāņiem; temperatūra 50-180 m dziļumā ir aptuveni 23 ^oC. R = 8,314 J/(mol·K), g = 9,81 m/s^2, atmosfēras spiediens 1 bar, H_2CO_3 skābes konstantes ūdenī $K_1 = 3{,}57\cdot 10^{-7}$ mol, $K_2 = 4{,}40\cdot 10^{-11}$ mol $K_{sp} = 5{,}91\cdot 10^{-11}$ mol^2

1. Aprēķiniet konstantes K_H vērtību 23°C temperatūrā.

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}, \quad K_H = \frac{[H_2CO_{3(aq)}]}{p(CO_{2(g)})}$$

2. Aprēķiniet pH 50 metru dziļumā.

Ja jūs nevarat atrast atbildi uz 2. jautājumu, pieņemiet pH vērtības 50 un 180 metru dziļumā attiecīgi 3.94 un 3.50.

3. Nosakiet maksimālo CO_2 šķīdību ūdenī **i)** 50 un **ii)** 180 metru dziļumā.
4. Pieņemot, ka koncentrācijas atkarība no dziļuma ir lineāra (50–180 metros), novērtējiet maksimālo CO_2 daudzumu, masu un tilpumu 30°C temperatūrā, kas varēja izdalīties no ezera.

ENG

english version

THEORETICAL EXAMINATION SOLUTIONS

30th of April, 2006

Rīga

Problem 1

Chile saltpeter is sodium nitrate – it is mineral which deposits are found in South America (**Chile** deserts).
Element A is iodine (violet solution in xylene; blue compound with starch (p.2)). So B should be compound of I, perhaps with Na. If I in free state is obtained from B by reduction ($NaHSO_3$ is reducing agent), compound B cannot be NaI, it should be some compound of I in oxidized state. The most stable I compounds where I is in oxidized state are I(V), so compound B is possibly $NaIO_3$.
Reaction:
$2NaIO_3 + 5\ NaHSO_3 \rightarrow 2\ Na_2SO_4 + 3\ NaHSO_4 + H_2O + I_2$

Exchange of substances between two non-miscible liquid phases moved by differences in solubility and diffusion.

Iodine tincture (5% iodine solution in ethanol) – for disinfection of small wounds
Lugol's solution (1% solution of I_2 and 2% KI in water) – for disinfection of abscesses etc.

Radioactive isotope Iodine-131 was one of the most important pollution agents due to its volatility. In humans iodine is concentrated in thyroid gland; radioactive iodine may cause cancer and malfunction of this gland. All people involved was treated with sodium iodide to make more rapid the elimination of radioactive isotope from organism: $^{131}I^-$ - absorbed + $^{127}I^-$ → $^{127}I^-$ -absorbed + $^{131}I^-$ (eliminated)

Halogen lamps**.**
Lamps without iodine: W evaporates from the filament at 2200 ^oC and is sedimented on the glass bulb. Filament becomes less, bulb – grey.
Halogen lamp – W evaporates; $W + I_2 \rightarrow WI_x$ (in vapor state) – recycles to the filament: $WI_x \rightarrow W + I_2$
Tungsten is regenerated.

Moisture causes the hydrolysis of PI_3:

$2\ P + 3\ I_2 \rightarrow 2\ PI_3$ $\qquad$ $PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3\ HI\ \uparrow$

Gas C – hydrogen iodide; aqueous solution – hydroiodic acid

$pH = -\log [H^+]$

$[H^+] = c\ (HI) = n / v$ $\qquad$ $n = m / M = 12.79 / 127.9 = 0.10$ mol/ L $\quad v = 1$ L
$pH = -\log 0.1 = 1$

When using the same formula without additional thinking, we get:
$c'(HI) = n' / v'$ $\qquad$ $n' = c \cdot v = 0.1 \cdot 0.001\ L = 1 \cdot 10^{-4}$ mol
$v' \approx v(added) = 10\ m^3 = 10^4$ L
$c'(HI) = 10^{-4} / 10^4 = 10^{-8}$ mol/L; $\quad pH = 8$

It makes no sense because pure water has pH = 7, and strong acid added should lower pH, so pH< 7 is expected.

As the c'(HI) is so low, autoprotolysis of water should be taken into account as the alternative source of H^+ ions. Then we have:

HI	$H^+ + I^-$	K>> 1
H_2O	$H^+ + OH^-$	$K = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

The amount of cations and anions should be equal: $[H^+] = [I^-] + [OH^-]$

$[I^-] = c'(HI)$ $[OH^-] = 10^{-14} / [H^+]$, then

$[H^+] = c'(HI) + (10^{-14} / [H^+])$

$[H^+]^2 - 10^{-8} \cdot [H^+] + 10^{-14} = 0$ solving square equation we get $[H^+] = 1.05 \cdot 10^{-7}$

pH = 6.98

Problem 2

a) $\rho_I \approx \dfrac{578813 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot (0.5)^3}{75 \cdot 75 \cdot 75} = 0.72$

b) **I** – cF – fcp, **II** – cI – bcc, **III** – cP.

c) $N = \left(53^3 + 3 \cdot 52^2 \cdot 53 - 65^3 - 64^2\right) = 42044$ (7.26%)

$N = \left(65^3 + 64^2 - 75^3\right) = 114894$ (19.85%)

Problem 3

a) CH_3COCH_3 (**A**) + CH_3MgHal (**X**) → $(CH_3)_3COMgHal$

$(CH_3)_3COMgHal$ + HCl → $(CH_3)_3COH$ (**C**) + MgClHal

$(CH_3)_3COH \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} (CH_3)_2C{=}CH_2$ (**E**) + H_2O

$CH_3COCOCH_3$ (**B**) + 2 CH_3MgI → $(CH_3)_2C(OMgI)C(OMgI)(CH_3)_2$

$(CH_3)_2C(OMgHal)C(OMgHal)(CH_3)_2$ + 2 HCl → $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2$ (**D**) +
+ 2 MgClHal

$(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} CH_3COC(CH_3)_3$ (**F**) + H_2O

$CH_3COC(CH_3)_3$ + CH_3MgHal → $(CH_3)_2C(OMgHal)C(CH_3)_3$

$(CH_3)_2C(OMgHal)C(CH_3)_3$ + HCl → $(CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_3$ (**G**) + MgClHal

Hal – Cl, Br, or I.

b) **B** > **A** > **C** ≈ **D** > **X**

c) $CH_3OCOOCH_3$ and $CH_3OCOCOOCH_3$ (dimethyl carbonate and dimethyl oxalate).

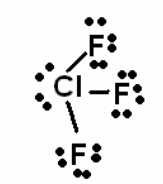
Problem 4

1.1.

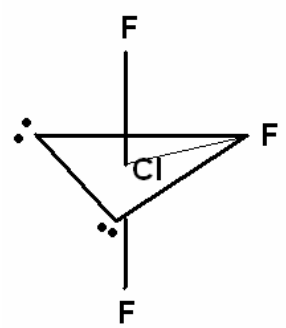
$$\mu = \left(\frac{127 \cdot 37}{127 + 37}\right) \cdot 1{,}66054 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 4{,}76 \cdot 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$\boldsymbol{R} = \sqrt{\frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{\mu 8 \pi^2 B}}} = 2{,}31 \cdot 10^{-10}\ \text{m} \approx 230\ \text{pm}$$

1.2.



1.3.



Molecule is “T” shape. All angles is close to 90°C.

1.4.

$$U(s) + 3ClF_3(g) \Leftrightarrow UF_6(g) + 3ClF(g)$$

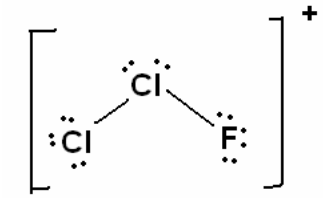
T = 360 K
Initial:
pV = nRT; p= cRT = 0,0453mol/L ·0,08206 L·atm / mol K · 360 K = 1,338 atm

Increase in pressure = p_{UF6} = 1,69 atm – 1,338 atm = 0,352 atm ≈0,35 atm

P_{ClF} = 3×0,352 = 1,056 atm ≈ 1,06 atm

P_{ClF3} = 1,338 atm – 1,056 atm =0,282 atm ≈ 0,28 atm

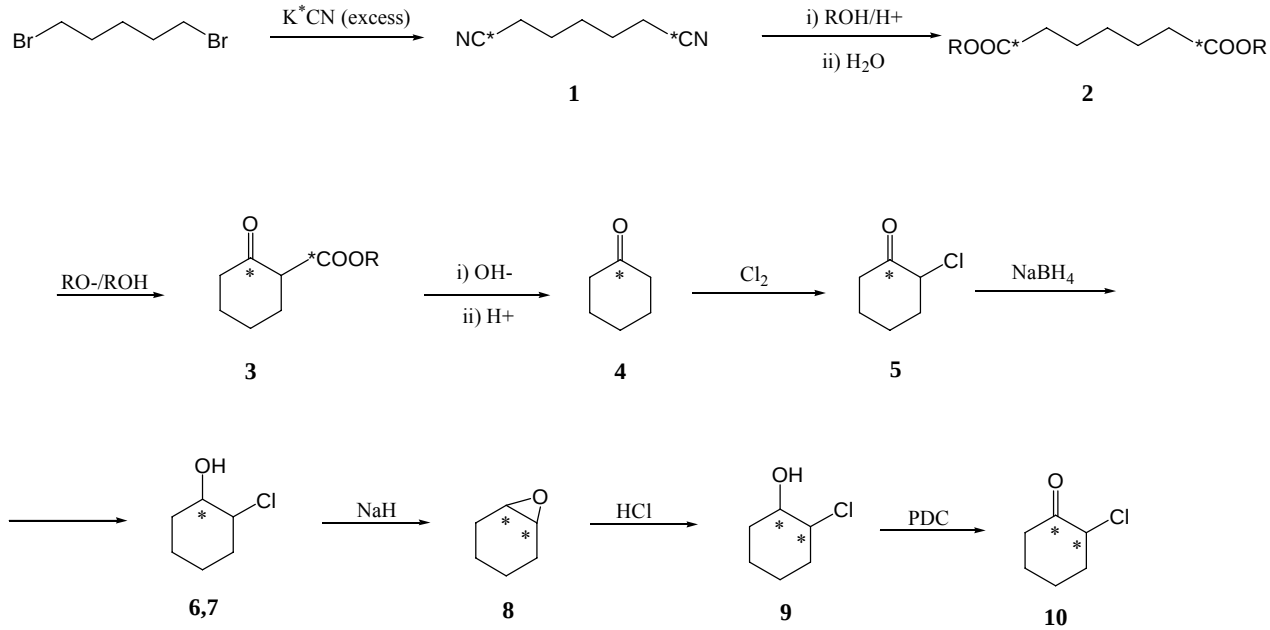
1.5.



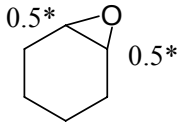
1.6. B 1.7. D

Problem 5

1.

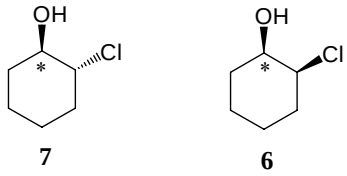


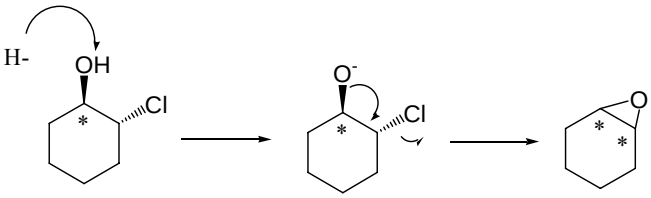
The compound **8** has a symmetry plane, therefore the radioactive label distributes between two carbons- there is an equal possibility to open the epoxide with HCl from both ends. We can also draw compound **8** as shown bellow



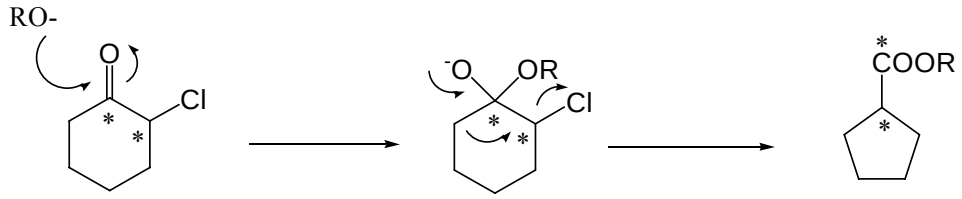
The symbol 0.5* means that only half of starting radioactivity is on the labeled carbon. On the other hand, in this step we do not need to care about absolute radioactivity-only relative radioactivity does matter.

2. The reduction of compound **5** could lead to formation of two stereoisomers- trans and cis chloroalcohols. The next step is an intramolecular S_N2 nucleophilic substitution which requires the trans spatial orientation of nucleophile and leaving group. Therefore, the compound **6** is cis isomer and compound *7* is trans isomer:

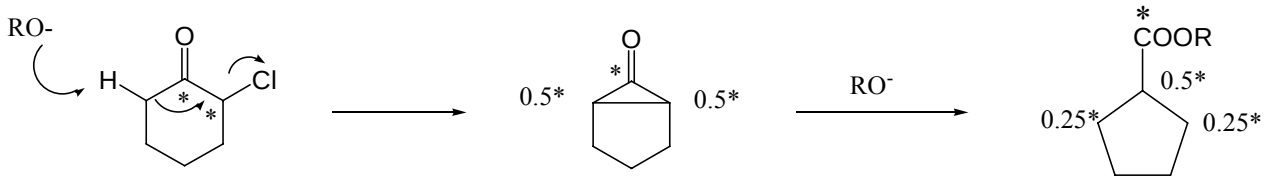




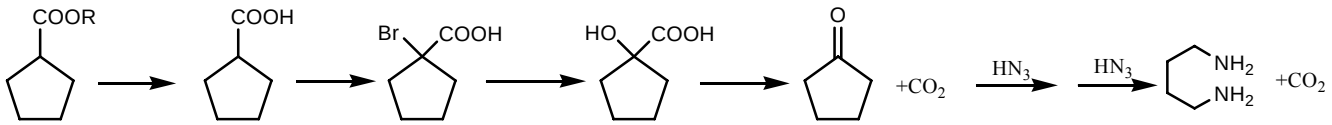
3. Mechanism **A**:



Mechanism **B:**

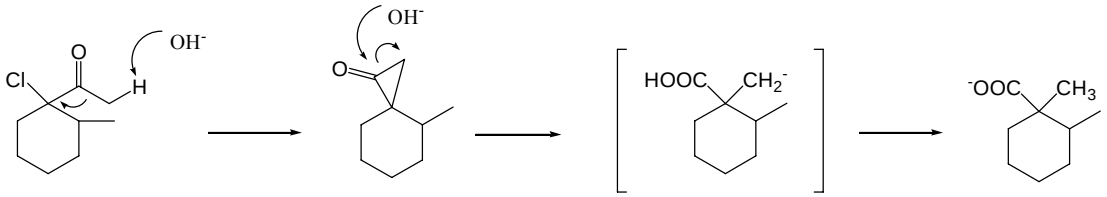


4.



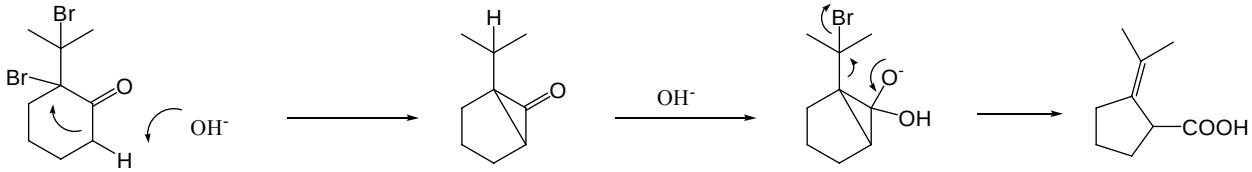
The only gaseous product of the sequence is CO_2. One carbone dioxide molecule is formed from ester group and according to both mechanisms, this carbon atom has a half of the total radioactivity. Another carbon dioxide molecule originates from the keto group of cyclopentanone. In the case of mechanism **A**, we should have all the radioactivity of the starting material in CO_2 form. On the other hand, mechanism **B** predicts that radioactivity of CO_2 will be only 75% of the total radioactivity. It means that mechanism B is the correct one.

5. The first example is a typical Favorskii rearrangement:

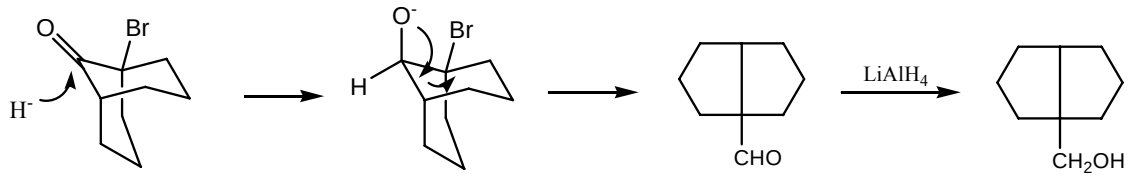


Note that the opening of cyclopropane ring forms more stable primary carbanion.

Second example combines two reactions- Favorskii rearrangement and elimination. In this case the less stable anion leads to the product formation.

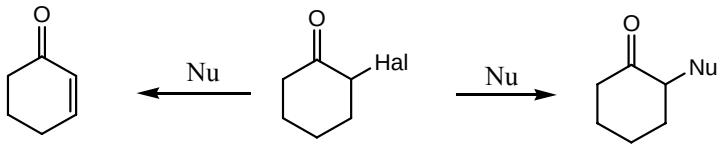


The last example is a Favorskii type reaction when hydride anion acts as nucleophile:



The α-proton of the starting ketone is not acidic, hence the reaction could not proceed via cyclopropane mechanism (mechanism B).

6. There are mainly two Favorskii reaction by-products that are formed either by nucleophilic substitution or elimination:



Problem 6

1. $\Delta_r H_H = (-699{,}0 - (-393{,}5) - (-285{,}8)) = -19{,}7$ kJ/mol

   $\Delta_r S_H = (190{,}0 - 213{,}8 - 70{,}1) = -93{,}9$ J/(mol·K)
   $\Delta_r G_H = -19700 + 296 \cdot 93{,}9 = 8094$ J/mol,
   $K_H = \exp(-8094/296/8.314) = 0{,}0373$ M/bar.

2. Давление на глубине h определяется формулой $p = \rho g h$. Предположим, что на глубине h находится пузырек воздуха, тогда давление углекислого газа равно $p(CO_{2(г)}) = (p_{atm}w + \rho g h w)$.

   Общая концентрация CO_2 равна $c(CO_2)_0 = [H_2CO_{3(р-р)}] + [HCO^-_{3(р-р)}] + [CO^{2-}_{3(р-р)}]$.
   Выризим ее через давление углекислого газа
   $c(CO_2)_0 = p(CO_{2(г)})K_H^T\left(1 + K_1^T/[H^+] + K_1^T K_2^T/[H^+]^2\right)$.
   Общая формула для концентрации углекислого газа:

$$c(CO_2)_0 = \left(p_{atm}w + \rho g h w\right) \cdot K_H^T \cdot \left(1 + \frac{K_1^T}{[H^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[H^+]^2}\right) \qquad (0.1)$$

   Теперь запишем массовый баланс:
   $[Fe^{2+}_{(р-р)}] = c(CO_2)_0 = [H_2CO_{3(р-р)}] + [HCO^-_{3(р-р)}] + [CO^{2-}_{3(р-р)}]$

$$[Fe^{2+}_{(р-р)}] = [CO^{2-}_{3(р-р)}]\frac{[H^+]^2}{K_1^T K_2^T}\left(1 + \frac{K_1^T}{[H^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[H^+]^2}\right)$$

   Введем константу растворимости:

$$[Fe^{2+}_{(р-р)}] = \frac{K_{sp}^T}{[Fe^{2+}_{(р-р)}]}\frac{[H^+]^2}{K_1^T K_2^T}\left(1 + \frac{K_1^T}{[H^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[H^+]^2}\right)$$

   Отсюда

$$[Fe^{2+}_{(р-р)}] = c(CO_2)_0 = \sqrt{\frac{K_{sp}^T [H^+]^2}{K_1^T K_2^T}\left(1 + \frac{K_1^T}{[H^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[H^+]^2}\right)} \qquad (0.2)$$

Приравняем выражения 1.1 и 1.2

$$\sqrt{\frac{K_{sp}^T[\mathrm{H}^+]^2}{K_1^T K_2^T}\left(1+\frac{K_1^T}{[\mathrm{H}^+]}+\frac{K_1^T K_2^T}{[\mathrm{H}^+]^2}\right)} = \left(p_{\mathrm{atm}}w+\rho ghw\right)\cdot K_H^T\cdot\left(1+\frac{K_1^T}{[\mathrm{H}^+]}+\frac{K_1^T K_2^T}{[\mathrm{H}^+]^2}\right)$$

упростив получим

$$\frac{K_{sp}^T[\mathrm{H}^+]^2}{K_1^T K_2^T} = \left(\left(p_{\mathrm{atm}}w+\rho ghw\right)\cdot K_H^T\right)^2\cdot\left(1+\frac{K_1^T}{[\mathrm{H}^+]}+\frac{K_1^T K_2^T}{[\mathrm{H}^+]^2}\right)$$

Если $[\mathrm{H}^+] > K_1 >> K_2$,

$$[\mathrm{H}^+] = \left(\left(p_{\mathrm{atm}}w+\rho ghw\right)\cdot K_H^T\right)\sqrt{\frac{K_1^T K_2^T}{K_{sp}^T}}$$

На глубине 50 метров:

$$[\mathrm{H}^+] = \left(\frac{\left(100000\cdot 1+1000\cdot 9.81\cdot 50\cdot 1\right)}{100000}\cdot 0.0373\right)\sqrt{\frac{3.57\cdot 10^{-7}\cdot 4.40\cdot 10^{-11}}{5.91\cdot 10^{-11}}} = 0,000113\ \mathrm{M}$$, **pH = 3,94**

На глубине 180 метров:

$$[\mathrm{H}^+] = \left(\frac{\left(100000\cdot 1+1000\cdot 9.81\cdot 180\cdot 1\right)}{100000}\cdot 0.0373\right)\sqrt{\frac{3.57\cdot 10^{-7}\cdot 4.40\cdot 10^{-11}}{5.91\cdot 10^{-11}}} = 0.000359\ \mathrm{M}$$, **pH = 3,45**

3. *На глубине 50 метров:*

$$c(\mathrm{CO_2})_0 = \frac{\left(100000\cdot 1+1000\cdot 9.81\cdot 50\cdot 1\right)}{100000}\cdot 0.0373\cdot\left(1+\frac{3.57\cdot 10^{-7}}{10^{-3.94}}+\frac{1.57\cdot 10^{-17}}{10^{-7.88}}\right)$$

$$c(\mathrm{CO_2})_0 = 0.221\ \mathrm{M}$$

На глубине 180 метров:

$$c(\mathrm{CO_2})_0 = \frac{\left(100000\cdot 1+1000\cdot 9,81\cdot 180\cdot 1\right)}{100000}\cdot 0,0373\cdot\left(1+\frac{3,57\cdot 10^{-7}}{10^{-3.45}}+\frac{1,57\cdot 10^{-17}}{10^{-6.89}}\right)$$

$$c(\mathrm{CO_2})_0 = 0.697\ \mathrm{M}$$

3. уравнение зависимости: $c(\mathrm{CO_2})_0 = (3.79\cdot 10^{-2} + h\cdot 3.66\cdot 10^{-3})$ М.

Общее количество CO_2 в объеме от 50 до 180 метров равно:

$$N(\mathrm{CO_2})_{50-180} = \int_{50}^{180}\left(3,79\cdot 10^{-2}+h\cdot 3,66\cdot 10^{-3}\right)\cdot 1200000dh =$$

$$= \left(h\cdot 45480+h^2\cdot\tfrac{1}{2}\cdot 4392\right)\Big|_{50}^{180} =$$

$$= \left(180\cdot 45480+180^2\cdot 2196\right)-\left(50\cdot 45480+50^2\cdot 2196\right) =$$

$$= 79336800-7764000 = 7,16\cdot 10^7\ \mathrm{mol}$$

Масса CO_2 в объеме от 50 до 180 метров равна:

$$m(\mathrm{CO_2})_{50-180} = 7.17\cdot 10^7\ \text{моль}\cdot 44.0\ \text{г/моль} = 3.15\cdot 10^9\ \text{г} = 3150\ \text{тонн}$$

Оценим объем углекислого газа при 30°С:

$$V(\mathrm{CO_2})_{50-180} = 7.16\cdot 10^7\ \mathrm{mol}\cdot\frac{8.314\ \mathrm{J/(K\times mol)}\cdot(30+273)\ \mathrm{K}}{100000\ \mathrm{Pa}} = 1.74\cdot 10^6\ \mathrm{m^3}$$